

DERWENT-ACC-NO: 2002-669175

DERWENT-WEEK: 200310

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxidation de-hydrogenation of hydrocarbon involves processing in presence of catalyst on silicon carrier having predefined surface area, total pore volume and mean pore diameter

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP[MITU]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0360744 (November 28, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002161055 A	June 4, 2002	N/A	005	C07C 017/357

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002161055A	N/A	2000JP-0360744	November 28, 2000

INT-CL (IPC): B01J027/185, C07B061/00, C07C017/357, C07C025/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002161055A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Oxidation de-hydrogenation of a hydrocarbon containing hydrogen atom in adjacent carbon is performed, in presence of a catalyst chosen from calcium, nickel and phosphorus on a silica carrier. The carrier has a surface area of 10-500 m<sup>2</sup>/g, 50% or more of total pore volume and a mean pore diameter of single pore of 5-60 nm.

USE - For de-hydrogenation of hydrocarbon.

ADVANTAGE - De-hydrogenated hydrocarbon is stably produced in high yield, in presence of high heat-resistant catalyst for long period of time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OXIDATION DE HYDROGENATION HYDROCARBON PROCESS PRESENCE CATALYST  
SILICON CARRY PREDEFINED SURFACE AREA TOTAL PORE VOLUME MEAN PORE  
DIAMETER

DERWENT-CLASS: A41 E19 H04

CPI-CODES: A01-D; E10-H03; E10-H03C; E10-H03C1; E10-J02B3; E10-J02C3; E11-E;  
H04-E03; H04-F02E; N01-B; N02-C; N04-B; N07-C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G013 G100 H6 H602 H641 H7 H715 H721 M210 M212  
M240 M281 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M720 M904  
M905 N209 N222 N224 N309 N312 N441 N513 N514 N515

Q110

Specific Compounds  
21841K 21841P

Chemical Indexing M3 \*02\*  
Fragmentation Code

C

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-161055

(P2002-161055A)

(43)公開日 平成14年6月4日 (2002.6.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコト <sup>*</sup> (参考)
C 07 C 17/357		C 07 C 17/357	4 G 0 6 9
B 01 J 27/185		B 01 J 27/185	M 4 H 0 0 6
C 07 C 25/28		C 07 C 25/28	4 H 0 3 9
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-360744(P2000-360744)	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成12年11月28日 (2000.11.28)	(72)発明者	滝口 真 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72)発明者	市川 修治 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74)代理人	100103997 弁理士 長谷川 曜司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の酸化脱水素方法

(57)【要約】

【課題】 反応温度及び反応熱による触媒性能への影響なく、長期間安定して高収率で目的物を製造することのできる酸化脱水素方法の提供。

【解決手段】 隣接する炭素原子にそれぞれ少なくとも一個の水素原子を持つ部分構造を有する炭化水素を表面積が10～500m<sup>2</sup>/gであり、且つ全細孔容積の50%以上を占める单一細孔の平均細孔径が5～60nmであるシリカ担体上にカルシウム、ニッケル及びリンから選ばれる少なくとも一成分を含有させた触媒の存在下で酸化脱水素反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】隣接する炭素原子にそれぞれ少なくとも一個の水素原子を持つ部分構造を有する炭化水素を表面積が10～500m<sup>2</sup>/gであり、且つ全細孔容積の50%以上を占める单一細孔の平均細孔径が5～60nmであるシリカ担体上にカルシウム、ニッケル及びリンから選ばれる少なくとも一成分を含有させた触媒の存在下で酸化脱水素反応させることを特徴とする炭化水素の酸化脱水素方法。

【請求項2】前記触媒成分の担持量が金属として0.03～30重量%である請求項1に記載の酸化脱水素方法。

【請求項3】酸化脱水素反応を300～800℃の温度で且つ酸素の存在下で行う請求項1又は2に記載の酸化脱水素方法。

【請求項4】触媒がシリカ担体上に少なくともリンを含有させたものである請求項1ないし3のいずれかに記載の酸化脱水素方法。

【請求項5】触媒がシリカ担体上にカルシウム、ニッケル及びリンを含有させたものである請求項1ないし3のいずれかに記載の酸化脱水素方法。

【請求項6】ニッケル対カルシウム対リンの原子比が1:0.1～20:0.1～20である請求項5に記載の酸化脱水素方法。

【請求項7】炭化水素がp-クロロエチルベンゼンである請求項1ないし6のいずれかに記載の酸化脱水素方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素の酸化脱水素方法に関する。詳しくは、炭化水素をカルシウム、ニッケル又はリンを特定のシリカ担体に含有させた触媒を用いて酸化脱水素してビニル化合物を製造する方法に関する。本発明によれば、反応温度及び反応熱の触媒性能への影響が殆どなく、長時間安定して高収率で目的生成物を製造することができる。

## 【0002】

【従来の技術】炭化水素を脱水素してエチレン性不饱和炭化水素を製造する方法については、これ迄にいろいろな方法が知られている。例えば、エチルベンゼンを脱水素してスチレンを合成するプロセスについては、鉄系の触媒を用いて工業的に実施されている。

【0003】しかしながら、この反応は平衡の制約を受けること、また、吸熱反応であるため断熱反応系の場合、反応と共に反応温度が低下し、高い収率で目的生成物を得ることは困難である。このため、脱水素に代る酸化脱水素によるスチレン系化合物の合成法についてこれ迄に幾つかの提案がなされている。

【0004】例えば、米国特許第3,392,205号及び同第3,875,252号各明細書には、酸化剤と

してヨウ素又はカルボニルサルファイドを使用する方法が提案されているが、この方法はコスト面で不利である。また、特開昭53-44525号公報には、パラジウム系触媒を使用する方法が提案されているが、選択性に高いものの、転化率が低い。

【0005】更に、特公昭53-23823号公報及び米国特許第3,935,126号明細書にはリンースズ-アルミニウム系触媒及びカルシウム-ニッケル-リン系触媒が提案されているが、本発明者らの追試の結果で何れの触媒も低活性、低寿命で工業的な使用に耐えるものではない。なお、米国特許第4,435,607号明細書や特開平6-298678号公報にはエチルベンゼンを脱水素した後に、反応混合ガス中の水素を選択的に酸化して平衡の制約を緩和すると同時に、脱水素反応で損失した熱量を補うための酸化触媒及びプロセスが開示されているが、これ等は異種の触媒を用いた脱水素と酸化反応の合わせであり、一般的な酸化脱水素反応とは言い難い。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、通常の脱水素法では比較的高い選択性は得られるものの、吸熱反応であるため、反応温度が反応と共に低下し、再加熱が必要であり、更に反応が平衡の制約を受け高い転化率を得ることができない。一方、酸化脱水素は酸化反応により平衡制約が除去され、原理的には高転化率を得ることは可能であるが、現実的には高転化率を得ようとすると、酸素が共存するため炭化水素の焼成反応が発生し、高い選択性が得られないという問題点と、設定反応温度と発生する反応熱による経時的触媒表面積低下等に伴う活性低下という問題点がある。本発明は、設定反応温度及び発生する反応熱による触媒性能への影響無く、長期間安定して高収率で目的物の製造を可能とする酸化脱水素方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定のシリカ担体上にカルシウム、ニッケル及びリンから選ばれた少なくとも一成分を含有した触媒を用いることにより、反応温度及び反応熱の触媒性能への影響無く、炭化水素の酸化脱水素を長期間安定して高い高収率で目的物を製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、隣接する炭素原子にそれぞれ少なくとも一個の水素原子を持つ部分構造を有する炭化水素を表面積が10～500m<sup>2</sup>/gであり、且つ全細孔容積の50%以上を占める单一細孔の平均細孔径が5～60nmであるシリカ担体上にカルシウム、ニッケル及びリンから選ばれる少なくとも一成分を含有させた触媒の存在下で酸化脱水素反応させることを特徴とする炭化水素の酸化脱水素方法、にある。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の対象となる炭化水素としては、隣接する炭素原子にそれぞれ少なくとも一個の水素原子を持つ部分構造を有するもの、即ち、酸化脱水素によりエチレン性不飽和結合を生成するものであれば、特に限定されるものではない。

【0010】その具体例としては、例えばエチルベンゼン、p-クロロエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、o-エチルトルエン、m-エチルトルエン、p-エチルトルエン、o-イソプロピルトルエン、m-イソプロピルトルエン、p-イソプロピルトルエン、エチルナフタレン、プロピルナフタレン、イソプロピルナフタレン、ジエチルナフタレン等の低級アルキル置換芳香族炭化水素；エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペントン、イソペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン及びその側鎖異性体等のパラフィン類；シクロブタン、シクロペントン、シクロヘキサン、メチルシクロペントン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロペントン等の環式パラフィン類を挙げることができる。

【0011】なお、かかる炭化水素は、酸化脱水素反応に関与しない部位に塩素原子のようなハロゲン原子、アルコキシ基、アセチル基等を有していてもよい。本発明に用いられる触媒は、表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ全細孔容積の50%以上を占める单一細孔の平均細孔径が $5 \sim 60 \text{ nm}$ であるシリカ担体上にカルシウム、ニッケル及びリンから選ばれる少なくとも一成分を含有させたものである。

【0012】シリカ担体については、表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ全細孔容積の50%以上を占める单一細孔の平均細孔径が $5 \sim 60 \text{ nm}$ である限り、特に限定されるものではないが、シリカゲルが好ましい。ここで、表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいもの、或いは $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるものは低活性である。また、单一細孔の平均細孔径が $5 \text{ nm}$ より小さいもの、或いは $60 \text{ nm}$ を越えるものも低活性である。

【0013】なお、シリカ担体の表面積は、シリカ担体 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}$ をU字型の石英試料セルに充填して、 $3.0\% \text{ N}_2/\text{He}$ ガス流通下、 $250^\circ\text{C}$ で15分間保持して試料の前処理を実施した後、液体窒素温度下で同ガスを用いてBET法にて測定した値であり、また平均細孔径は、セルに充填されたシリカ担体 $0.3 \sim 0.6 \text{ g}$ を、オートクレーブにセットし、室温で10分間約 $70 \text{ Torr}$ で保持処理後、常圧から $60000 \text{ psi}$ までの水銀圧入法で、AUTOPORE II 9220(島津製作所)を使用測定した細孔分布から求めた値である。

【0014】また、シリカゲルの製造方法については、特に限定されるものではなく、水ガラスからの沈殿、エチルシリケート又は四塩化ケイ素の燃焼、二酸化ケイ素

蒸気の凝縮、ケイ酸塩の分解法等何れの方法も可能であり、本発明の範囲内であれば市販のシリカゲルの使用也可能である。またその形状もペレット状、粒状、球状、ハニカム状、粉体等必要に応じて選ばれる。

【0015】触媒の活性成分としては、カルシウム、ニッケル又はリンが用いられるが、少なくともリンを含有するものが好ましく、特にこれら三成分を全て含有するものが好ましい。その場合、Ni対Ca対Pの原子比は $1:0.1 \sim 20:0.1 \sim 20$ が好ましく、 $1:3 \sim 15:3 \sim 15$ がより好ましい。カルシウム、ニッケル及びリンの原料としては、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム等のハロゲン化カルシウム、有機酸カルシウム、ハロゲン化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、有機酸ニッケル、ニッケルカルボニル、リン酸、リン酸水素アンモニウム塩、リン酸水素カルシウム塩等の可溶性化合物が好ましく用いられるがこれらに限定されるものではない。

【0016】このような原料を用いる触媒の製造は、従来より知られている通常の方法によればよく、例えば、カルシウム、ニッケル、リン原料均一混合溶液にシリカゲルを含浸し、乾燥、焼成する方法や各成分原料溶液への含浸を繰り返し、その後乾燥、焼成する方法を挙げることができる。また、担体粉との混合混練後、乾燥、焼成する方法を挙げることができ、この場合の触媒形状も何ら限定されるものではなく、ペレット状、粒状、球状、ハニカム状、粉体等必要に応じて選ばれる。

【0017】また、触媒成分の担持量は、担体に対して、金属として、好ましくは $0.03 \sim 3.0$ 重量%、より好ましくは $0.05 \sim 2.5$ 重量%である。酸化脱水素反応は、例えば触媒を充填した反応管に原料炭化水素及び酸素含有ガスの混合ガスを連続的に供給して行うことができる。反応温度は、通常 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 700^\circ\text{C}$ である。

【0018】温度が高すぎると過度の燃焼反応により目的生成物の選択率が減少し、温度が低すぎると選択率にはあまり影響を与えないが、活性が低く好ましくない。また、酸素含有ガスとしては、分子状酸素として $1 \sim 100\%$ のガスが用いられ、具体的には空気、酸素富化空気、不活性ガスで希釈した空気等が好適に用いられる。また酸素含有ガスに水蒸気を含有させることもできる。

【0019】本発明はp-クロロエチルベンゼンからp-クロロスチレンの製造に特に好適であるので、以下p-クロロエチルベンゼンからp-クロロスチレンの製造を例に本発明を説明する。例えば、酸化脱水素触媒を充填した反応管にp-クロロエチルベンゼンとp-クロロエチルベンゼンに対し酸素として $0.01 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.05 \sim 5$ モル比の酸素含有ガスと、p-クロロエチルベンゼンに対し $0 \sim 1.0$ 、好ましくは $0 \sim 1$ モル比の水蒸気とを供給し、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度

範囲、0.5~1.0気圧の範囲で酸化脱水素反応を実施する。

【0020】このように、本発明の方法によれば、安定して高い収率でパラクロロスチレンを得ることができる。

【0021】

【実施例】以下に示す実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例により限定されるものではない。

実施例-1

(触媒調製) 24.6 gの水で希釈した2.98 gの8.5% H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>に表面積179 m<sup>2</sup>/gで全細孔容積の50%以上を占める単一細孔の平均細孔径が17 nmのシリカゲル(富士シリシア化学、Q-15、10~20メッシュ)60 mlを含浸した。次いで、5.7 gの2.5%アンモニア水を添加して均一状態まで攪拌した。その後、38.76重量%のCaCl<sub>2</sub>と9.56重量%のNiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを含む水溶液9.76 gを均一に添加して攪拌後、エバボレーターにて60°Cで、更に90°Cで減圧乾燥した。減圧乾燥品は、更に乾燥機にて130°C、1.7時間乾燥後、2.37重量% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に1.5分間浸漬、風乾後、乾燥機にて110°Cで1.6時間乾燥した。乾燥品は、空気流通下500°Cで2.5時間焼成して触媒-1とし、実施例-1と同条件で評価した。なお、触媒-1については、Ni:Ca:P=1:8.7:6.6(原子比)で、メタル換算担持率は10重量%であった。

【0022】(反応-1)上記のようにして調製した触媒2mlを内径7mmの石英反応管に充填した。その後、空気流通下触媒層を540°Cの温度まで昇温した。次いでp-クロロエチルベンゼン、水、空気からなる混合ガスを反応管入口部に導入して反応を開始した。

【0023】混合ガスの組成は、p-クロロエチルベンゼン/酸素/水=1.0/0.52/3.0(モル比)である。また、供給p-クロロエチルベンゼンの液空間速度(LHSV)は1.92/時である。反応開始1時間後から反応管出口に設けられた液受器にトラップされた液をガスクロマトグラフィーで分析を行い評価した。表-1には以下の各反応を含めて反応開始3時間以降の安定値を記載した。

【0024】(熱負荷)反応-1評価終了後、p-クロロエチルベンゼンと水の導入を停止し、触媒のデコーキング処理後、空気流通下、触媒層温度を650°Cで2時間保持熱負荷処理した。

(反応-2)熱負荷実施後である以外は、反応-1と同条件で再度評価した。

【0025】実施例-2

実施例-1使用済み触媒をデコーキング処理後、更に、熱負荷処理、反応評価した。熱負荷時間が336時間である以外は実施例-1と同条件で評価した。

比較例-1

(触媒調製) 600 gの水で希釈した77.57 gの8.5% H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>に攪拌下300 gの水で希釈した149.2 gの2.5%アンモニア水を添加した。更に、130 gの水に溶解した98.55 gのCaCl<sub>2</sub>と24.24 gのNiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを加え一晩静置した。その後済過洗浄を繰り返して得られたケーキを60°Cで1.2時間更に130°Cで24時間乾燥機で乾燥した。

【0026】乾燥品を粗粉碎してたものを2.37重量

10% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に1.5分間浸漬、風乾後、乾燥機にて110°Cで1.6時間乾燥した。乾燥品は単位平方センチメートル当り2トンで打錠成型後、空気流通下500°Cで2.5時間焼成して触媒-2とし、実施例-1と同条件で評価した。なお、触媒-2については、Ni:Ca:P=1:8.7:6.6(原子比)であった。

【0027】比較例-2

面積463 m<sup>2</sup>/gで全細孔容積の50%以上を占める単一細孔の平均細孔径が3 nmのシリカゲル(富士シリシア化学、Q-3、10~20メッシュ)を担体として使用した以外は、実施例-1と同条件で触媒調製し触媒-3とし、実施例-1と同条件で評価した。なお、触媒-3におけるNi:Ca:Pの原子比は1:8.7:6.6で、メタル換算担持率は10重量%であった。

【0028】実施例-3

面積332 m<sup>2</sup>/gで全細孔容積の50%以上を占める単一細孔の平均細孔径が6 nmのシリカゲル(富士シリシア化学、Q-6、10~20メッシュ)を担体として使用した以外は、実施例-1と同条件で触媒調製し触媒-4とし、実施例-1と同条件で評価した。なお、触媒-4におけるNi:Ca:Pの原子比は1:8.7:6.6で、メタル換算担持率は10重量%であった。

【0029】実施例-4

面積66 m<sup>2</sup>/gで全細孔容積の50%以上を占める単一細孔の平均細孔径が48 nmのシリカゲル(富士シリシア化学、Q-50、10~20メッシュ)を担体として使用した以外は、実施例-1と同条件で触媒調製し触媒-5とし、実施例-1と同条件で評価した。なお、触媒-5におけるNi:Ca:Pの原子比は1:8.7:6.6で、メタル換算担持率は10重量%であった。

【0030】実施例-5

(触媒調製) 41.1 gの水で希釈した13.2 gのNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>をシリカゲル(富士シリシア化学、Q-15、10~20メッシュ)100 mlに均一に含浸した。その後、エバボレーターにて60°Cで、更に90°Cで減圧乾燥した。減圧乾燥品は、更に乾燥機にて110°C、1.6時間乾燥後、空気流通下500°Cで2.5時間焼成して触媒-6とし、実施例-1と同条件で評価した。なお、触媒-6におけるメタル換算担持率は8重量%であった。

【0031】

\* \* 【表1】  
表-1

		反応-1		熱負荷 (時間)	反応-2	
		転化率	選択率		転化率	選択率
実施例-1	触媒-1	52.3	85.8	2.0	47.9	89.4
実施例-2	触媒-1	47.9	89.4	336.0	46.3	86.9
比較例-1	触媒-2	44.5	77.4	2.0	27.6	70.0
比較例-2	触媒-3	18.7	76.4			
実施例-3	触媒-4	49.3	79.0	2.0	42.0	77.5
実施例-4	触媒-5	48.2	81.7	2.0	47.5	83.0
実施例-5	触媒-6	48.2	81.7	2.0	47.5	83.0

全て反応開始3時間以降の安定値 (mo 1%)

【0032】

20%脱水素用触媒を用いることにより目的物を長期間安定し

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性の高い炭化水素を製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA12 BA02A  
 BA02B BC09A BC09B BC68A  
 BC68B BD07A BD07B CB07  
 DA06 EA01Y EC02X EC03X  
 EC03Y EC12X EC13X EC13Y  
 EC14X  
 4H006 AA02 AC12 BA06 BA21 BA35  
 BA55 BA56 BA81 BC10  
 4H039 CA21 CC10